

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 mai 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/048463 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C03C 17/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2005/055818

(22) Date de dépôt international :  
8 novembre 2005 (08.11.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
04105589.8 8 novembre 2004 (08.11.2004) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de La Hulpe, 166,  
B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ROQUINY,**  
**Philippe** [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D, Rue de  
l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE). **DEPAUW, Jean-Michel**  
[BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D, Rue de l'Aurore,  
2, B-6040 Jumet (BE).

(74) Mandataires : **FARMER, Guy** etc.; GLAVERBEL -  
Centre R & D, Department Intellectual Property, Rue de  
l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: GLAZING

(54) Titre : VITRAGE

(57) Abstract: The invention relates to a glazing capable of being subjected to a thermal treatment such as tempering or bending, comprising a multilayer coating applied to one glass sheet, and relates to the tempered and/or bent glazing as well as to a multiple glazing having a tempered and/or bent glazing of this type. The multilayer coating of the inventive glazing comprises: a) a zinc/tin mixed oxide containing at least 12 % tin; b) a first silver-based infrared-reflecting layer; d) a dielectric; e) a second silver-based infrared-reflecting layer; g) a zinc/tin mixed oxide containing at least 12 % tin; h) a protective top layer based on a Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr nitride or oxynitride, on alloys thereof or on an alloy nitride or alloy oxynitride of one or more of these metals with Al and/or B. The invention provides a glazing that has a high thermal insulation and is very useful, in particular, in the building industry.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un vitrage, apte à subir un traitement thermique du type trempe ou bombage, comprenant un revêtement multicouche déposé sur une feuille de verre, ainsi qu'au vitrage trempé et/ou bombé et à un vitrage multiple comprenant un tel vitrage trempé et/ou bombé. Le revêtement multicouche du vitrage selon l'invention comprend a) un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain b) une première couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent, d) un diélectrique, e) une seconde couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent, g) un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain, h) une couche supérieure de protection à base de nitrure ou d'oxynitride de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, de leurs alliages, ou à base de nitrure ou d'oxynitride d'alliage d'un ou plusieurs de ces métaux avec Al et/ou B. L'invention fournit un vitrage à isolation thermique élevée, très utile notamment dans l'industrie du bâtiment.

WO 2006/048463 A1

## Vitrage

La présente invention se rapporte à un vitrage comprenant au moins un revêtement multicouche déposé sur une feuille de verre, ainsi qu'à un vitrage multiple comprenant au moins un tel vitrage.

Les vitrages dont il est fait référence dans la présente invention  
5 comprennent un revêtement multicouche, déposé sur une feuille de verre, qui comporte en général au moins deux couches réfléchissant le rayonnement infrarouge à base de métaux nobles, en particulier à base d'argent, déposées par pulvérisation cathodique sous pression réduite dans un dispositif bien connu de type magnétron.

Ces vitrages, outre leurs fonctions optiques notamment de  
10 transparence à la lumière, ont aussi des fonctions d'ordre thermique. Ils ont notamment une fonction de protection solaire. Dans ce cadre, ils sont utilisés pour réduire le risque de surchauffe excessive d'un espace clos, ayant de grandes surfaces vitrées, dû à l'ensoleillement, et ainsi réduire l'effort de climatisation à consentir en été. Pour l'utilisation dans les bâtiments, ils sont en général assemblés en vitrage  
15 double associés à une autre feuille de verre, dépourvue ou non de revêtement, le revêtement multicouche se trouvant à l'intérieur de l'espace entre les deux feuilles de verre. Lorsqu'ils sont utilisés dans le domaine automobile, ils sont généralement assemblés par feuilletage à une autre feuille de verre, dépourvue ou non de revêtement, à l'intervention d'un film thermoplastique tel que du PVB, le revêtement  
20 multicouche se trouvant entre les deux feuilles de verre.

Les vitrages auxquels la présente invention se rapporte ont également une autre fonction thermique, celle de vitrage à faible émissivité. Ils sont alors normalement assemblés en vitrage double avec le revêtement multicouche en contact avec un gaz (air ou autre gaz), éventuellement à pression réduite. A ce titre, ils sont  
25 utilisés pour améliorer l'isolation thermique des grandes surfaces vitrées et réduire

ainsi les déperditions d'énergie et les coûts de chauffage en période froide. Le revêtement multicouche du vitrage selon l'invention est en effet un revêtement à faible émissivité qui réduit la déperdition de chaleur par rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

5                    Pour assurer la fonction de protection solaire, le vitrage auquel se rapporte la présente invention doit laisser passer le moins de rayonnement solaire incident total possible, c'est-à-dire qu'il doit présenter un facteur solaire (FS) le plus faible possible. Il est cependant fortement souhaitable qu'il garantisse une transmission lumineuse (TL) aussi élevée que possible de manière à procurer un  
10    niveau d'éclairement suffisant à l'intérieur du bâtiment. Ces exigences quelque peu conflictuelles traduisent la volonté d'obtenir un vitrage présentant une sélectivité (S) élevée, définie par le rapport de la transmission lumineuse au facteur solaire. Pour répondre à ces exigences, on doit subdiviser la couche réfléchissant l'infrarouge en au moins deux couches séparées par un diélectrique, ce qui complique la structure  
15    du revêtement multicouche en augmentant le nombre de couches.

                  La transmission lumineuse (TL) est le pourcentage du flux lumineux incident, de l'illuminant D65, transmis par le vitrage. Le facteur solaire (FS ou g) est le pourcentage du rayonnement énergétique incident qui est d'une part directement transmis par le vitrage et d'autre part absorbé par celui-ci puis rayonné par sa face  
20    opposée à la source d'énergie.

                  Il est également souhaitable que les vitrages répondent à certains critères esthétiques en terme de réflexion lumineuse (RL), c'est-à-dire le pourcentage du flux lumineux incident –de l'illuminant D65– réfléchi par le vitrage, et de couleur en réflexion et en transmission. La combinaison d'une haute sélectivité avec une  
25    faible réflexion lumineuse conduit parfois à l'obtention de teintes pourpres en réflexion qui sont très peu esthétiques.

                  Dans le domaine du bâtiment, on est souvent amené à effectuer une opération de renforcement mécanique du vitrage, telle qu'une trempe thermique, pour améliorer sa résistance aux contraintes mécaniques. Dans le domaine de  
30    l'automobile, on est aussi souvent amené à bomber le vitrage pour être conforme aux caractéristiques du véhicule. Dans les processus de fabrication et de mise en

forme des vitrages, il y a certains avantages à effectuer ces opérations de trempe et de bombage sur le substrat déjà revêtu au lieu de revêtir un substrat déjà mis en forme. Ces opérations sont réalisées à une température relativement élevée, température à laquelle la couche réfléchissant l'infrarouge, à base d'argent, a  
5 tendance à se détériorer et à perdre ses propriétés optiques et ses propriétés vis-à-vis du rayonnement infrarouge. Il faut donc prendre des précautions toutes particulières pour réaliser une structure de revêtement qui soit apte à subir un traitement thermique de trempe ou de bombage, parfois référencé ci-après par l'expression « bombable-trempable », sans perdre ses propriétés optiques et/ou énergétiques qui  
10 en font sa raison d'être.

Des revêtements multicouches à deux couches réfléchissant l'infrarouge aptes à subir un traitement thermique ont déjà été proposés. Du point de vue de l'efficacité et de la rentabilité industrielle, la difficulté, pour ces structures relativement complexes, est non seulement d'avoir un vitrage comprenant un tel revêtement qui  
15 supporte des traitements thermiques sévères à température très élevées sans détérioration de ses propriétés, mais également d'avoir un vitrage, dont le processus de fabrication est le moins complexe possible, qui soit reproductible aisément et qui puisse être constitués à partir de feuilles de verre d'épaisseurs différentes sans modification significative de la structure du revêtement pour tenir compte de la  
20 différence dans le temps de séjour à température élevée du traitement thermique. Une modification de la durée du traitement thermique subi par le vitrage peut changer significativement ses propriétés, notamment énergétiques et/ou optiques, par exemple sa transmission lumineuse. Or la durée du traitement thermique de trempe ou de bombage dépend de l'épaisseur de la feuille de verre. Lorsqu'on fabrique en  
25 série des vitrages portant un revêtement multicouche à partir de feuilles de verre d'épaisseurs différentes, on doit dès lors adapter la structure du revêtement pour que les vitrages après trempe répondent tous aux spécifications du cahier des charges, non seulement pour tenir compte éventuellement du changement optique dû à la différence d'épaisseur de verre, mais aussi pour tenir compte du comportement  
30 thermique du revêtement qui sera soumis à des conditions différentes.

L'invention se rapporte à un vitrage, apte à subir un traitement

thermique du type trempe ou bombage, comprenant au moins un revêtement multicouche déposé sur une feuille de verre, caractérisé en ce que le revêtement multicouche comprend, en séquence à partir de la feuille de verre, au moins :

- a) un premier diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain, de préférence au moins 20% d'étain,
- b) une première couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
- d) un second diélectrique,
- e) une seconde couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
- 10 g) un troisième diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain, de préférence au moins 20% d'étain,
- h) une couche supérieure de protection à base de nitrure ou d'oxynitrure de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, de leurs alliages, ou à base de nitrure ou d'oxynitrure d'alliage
- 15 d'un ou plusieurs de ces métaux avec Al et/ou B.

On a découvert que la structure de base du revêtement multicouche du vitrage selon l'invention permet de réaliser des vitrages présentant une faible émissivité et une protection solaire à haute sélectivité, bombables-trempables, qui peuvent répondre à des critères esthétiques exigeants avec une excellente

20 reproductibilité et ceci même avec des épaisseurs différentes de feuille de verre. Compte-tenu de la sévérité de ce type de traitement thermique, de la complexité de la structure du revêtement et des exigences de qualité des vitrages visés par l'invention, ce résultat est tout à fait surprenant.

Il semble que l'oxyde mixte zinc-étain, contenant au moins 12% et de

25 préférence au moins 20% d'étain, présent dans les premier et troisième diélectriques joue un rôle favorable en isolant les couches à base d'argent par rapport au verre et à l'environnement extérieur au revêtement et en les protégeant vis-à-vis de l'oxygène migrant au travers des couches. L'effet bénéfique de protection vis-à-vis de l'oxygène est plus marqué lorsque l'oxyde mixte contient au moins 20% d'étain. Les

30 expressions similaires à « oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain » utilisées dans la présente description signifie qu'il y a au moins 12% en poids d'étain

dans l'oxyde mixte zinc-étain par rapport au poids total de zinc et d'étain dans l'oxyde mixte. Il en est de même pour les pourcentages de zinc dans l'oxyde mixte donnés ci-après, ainsi que pour d'autres valeurs que 12% qui est pris ici à titre d'illustration.

5                   La couche supérieure de protection à base de nitrure ou d'oxynitrure de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, de leurs alliages, ou à base de nitrure ou d'oxynitrure d'alliage d'un ou plusieurs de ces métaux avec Al et/ou B protège efficacement l'ensemble de la structure sous-jacente lors des manipulations avant traitement thermique, ainsi que pendant le traitement thermique au cours duquel ces nitrures  
10 s'oxydent, par exemple, le TiN s'oxyde pour former essentiellement du  $\text{TiO}_2$ . Cette couche supérieure de protection sous forme de nitrure peut déjà être partiellement oxydée avant traitement thermique. Elle peut éventuellement être aussi recouverte d'une autre couche telle que par exemple une mince couche finale améliorant encore la protection du revêtement, par exemple comme décrit et revendiqué dans la  
15 demande de brevet européen 04 105 583.1 au nom de la demanderesse déposée le même jour.

                  La couche supérieure de protection contient avantageusement du nitrure ou de l'oxynitrure de titane. Elle peut par exemple comprendre du nitrure ou de l'oxynitrure d'un alliage d'aluminium ou de zirconium avec du titane. De  
20 préférence, la couche supérieure de protection est à base de TiN. C'est une matière qui convient très bien aux buts de l'invention. Elle s'obtient aisément en production industrielle par pulvérisation cathodique. Elle protège efficacement le revêtement pendant les manipulations du vitrage et elle s'oxyde aisément, notamment pendant le traitement thermique, pour donner du  $\text{TiO}_2$  très transparent, tout en protégeant les  
25 couches sous-jacentes de l'oxydation.

                  Les couches réfléchissant l'infrarouge à base d'argent peuvent comprendre des alliages d'argent avec notamment du Pd.

                  Le second diélectrique peut être formé de toute matière adéquate bien connue dans le domaine des couches déposées par pulvérisation cathodique à  
30 pression réduite. Cette matière diélectrique peut notamment être choisie parmi les oxydes, les nitrures, les oxynitrures métalliques, par exemple, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le

nitride d'aluminium (AlN), l'oxynitride d'aluminium (AlNO), la magnésie (MgO), l'oxyde de niobium (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), la silice (SiO<sub>2</sub>), le nitride de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), l'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), l'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) ou parmi des sulfures comme le sulfure de zinc (ZnS).

De préférence, le second diélectrique comporte au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain, seul ou en complément d'une ou plusieurs des matières diélectriques citées ci-dessus. On a trouvé que ceci renforçait la résistance du revêtement au traitement thermique.

Outre la couche comportant un oxyde mixte zinc-étain, les premier et troisième diélectriques peuvent aussi inclure une ou plusieurs des matières diélectriques citées ci-dessus.

Alternativement ou en complément, au moins un des premier, second ou troisième diélectriques comporte au moins deux couches d'oxyde mixte zinc-étain de compositions différentes, la couche la plus riche en zinc étant disposée le plus près de, et de préférence en contact direct avec, la couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent qui lui succède dans la dite séquence. Dans ce cas, de préférence, tous les diélectriques comportent au moins deux couches d'oxyde mixte zinc-étain de compositions différentes. Avantageusement, le premier oxyde mixte zinc-étain comprend de 40 à 60% d'étain, de préférence pour former une composition proche du stannate de zinc Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, et le second oxyde mixte zinc-étain comprend de 80 à 98% de zinc, de préférence environ 90% de zinc et 10% d'étain. On obtient ainsi à la fois une bonne résistance du revêtement au traitement thermique et un effet favorable sur les propriétés optiques et énergétiques de la ou des couches d'argent en contact avec la couche riche en zinc.

De préférence, une couche barrière est disposée sur au moins une des couches réfléchissant l'infrarouge, entre cette couche et le diélectrique qui lui fait suite dans la séquence. Avantageusement, une couche barrière est disposée sur chacune des couches réfléchissant l'infrarouge. La ou les couches barrières sont destinées à protéger les couches à base d'argent, notamment pendant le traitement thermique, mais aussi en cours de dépôt des diélectriques supérieurs, surtout si ceux-

ci sont formés dans une atmosphère contenant de l'oxygène qui risquerait d'oxyder l'argent ou dans une atmosphère contenant de l'azote. On peut utiliser un métal qui s'oxyde plus facilement que l'argent, tel que par exemple le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), l'aluminium (Al), le chrome (Cr) ou l'alliage nickel-chrome (NiCr), leurs mélanges ou alliages. On peut aussi utiliser un sous-oxyde, tel que NiCrOx ou TiOx. TiOx peut éventuellement être déposé à partir d'une cible céramique de TiOx en atmosphère neutre.

De préférence, la ou au moins une des couches barrières comprend un premier mince film de métal ou de composé métallique et est surmontée d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique qui suit dans la séquence. Avantageusement, toutes les couches barrières comprennent un premier mince film de métal ou de composé métallique et sont surmontées d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant tous deux disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique qui suit dans la séquence. En choisissant judicieusement les matières des deux minces films, on peut obtenir une protection plus efficace des couches d'argent en attribuant un rôle différent à chacun des films.

De préférence, la ou au moins une des couches barrières est formée d'un premier mince film de NiCr, ou de sous-oxyde de NiCr, disposé directement sur l'argent et elle est surmontée d'un second mince film de TiO<sub>2</sub> disposé sur le mince film de NiCr ou de sous-oxyde de NiCr et sous le diélectrique qui suit dans la séquence. De préférence, toutes les couches barrières sont formées d'un premier mince film de NiCr et elles sont chacune surmontées d'un second mince film de TiO<sub>2</sub>. Le film de TiO<sub>2</sub> retient l'oxygène et le film de NiCr réduit la diffusion de l'oxygène vers l'argent, on obtient ainsi une protection très efficace de l'argent. Le mince film de TiO<sub>2</sub> peut être déposé sous forme sous-oxydée, par exemple à partir d'une cible céramique de TiOx en atmosphère neutre ou oxydante. De préférence, il est déposé sous forme métallique (Ti) et il est oxydé par l'atmosphère oxydante utilisée pour le dépôt de la couche suivante. En tout état de cause, après dépôt du revêtement à la sortie du magnétron, ce film est sous la forme substantiellement



oxydée  $\text{TiO}_2$ . Le film NiCr quant à lui s'oxyde fortement essentiellement au cours du traitement thermique du vitrage revêtu.

Pour des pays très chauds, il est utile que le vitrage final, assemblé sous la forme d'un double vitrage, présente un facteur solaire inférieur à 30% et même inférieur à 25% de manière à filtrer le plus possible d'énergie solaire. Dans ce cas, le blocage des rayons infrarouges n'est plus suffisant, il faut aussi filtrer l'énergie portée par le rayonnement visible pour parvenir à réduire suffisamment l'énergie totale transmise par le vitrage. On peut alors introduire, dans la structure du revêtement, une couche absorbante, tel un métal comme le titane, le zirconium, le niobium ou d'autres métaux connus dans le domaine, leurs sous-oxydes ou leur nitrures. L'invention permet d'obtenir des vitrages de ce type qui sont aisément reproductibles. Il faut toutefois consentir dès lors à une plus faible transmission lumineuse qui peut descendre en dessous des 40%.

Avantageusement, le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage, apte à subir un traitement thermique du type trempe ou bombage, selon l'invention possède une transmission lumineuse TL, selon l'illuminant D65/2°, d'au moins 65%, et de préférence d'au moins 68%, une réflexion lumineuse RL externe, selon le même illuminant, inférieure à 12%, de préférence inférieure ou égale à 9% et un facteur solaire FS, évalué côté verre selon la norme ISO9050(2003), inférieur ou égale à 46%, de préférence inférieur ou égale à 45%. Ces propriétés permettent d'obtenir après traitement thermique un vitrage à transmission lumineuse élevée tout en étant particulièrement bénéfique du point de vue de la protection solaire.

De préférence, le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage, apte à subir un traitement thermique du type trempe ou bombage, selon l'invention présente une teinte, examinée en réflexion côté verre sous l'illuminant D65/10°, représentée par une valeur de  $L^*$  comprise entre 28 et 37, une valeur de  $a^*$  comprise entre -2 et +4 et une valeur de  $b^*$  comprise entre -21 et -3, avantageusement comprise entre -20 et -8. Ces caractéristiques optiques permettent d'obtenir après traitement thermique un vitrage ayant une très bonne qualité

esthétique pouvant répondre à des critères particulièrement sévères. Avantageusement, la teinte examinée en transmission sous l'illuminant D65/2° est représentée par une valeur de  $a^*$  négative et une valeur de  $b^*$  inférieure à +10, de préférence inférieure à +5.

5 De préférence, le vitrage selon l'invention présente une émissivité  $\varepsilon$  égale ou inférieur à 0,035, et avantageusement égale ou inférieur à 0,03. On peut ainsi obtenir des faibles valeurs du coefficient U (ou k), ce qui est très utile pour conserver la chaleur en hiver.

L'invention s'applique particulièrement bien à des vitrages dont la  
10 feuille de verre possède une épaisseur de 2 à 6 mm. Cependant, la qualité de son revêtement et sa tenue particulièrement bonne au traitement thermique permettent une épaisseur plus importante de la feuille de verre. C'est pourquoi, selon un autre mode réalisation préféré de l'invention, la feuille de verre a une épaisseur comprise entre 6 et 14 mm. Pour effectuer un traitement thermique sur des feuilles de verre  
15 aussi épaisses, il faut les soumettre plus longtemps à une température fort élevée. Le vitrage selon l'invention s'adapte particulièrement bien à ces conditions difficiles.

De préférence, le revêtement multicouche présente essentiellement la structure suivante à partir du verre :

20-45 nm ZnSnOx / 9-11 nm Ag / première couche barrière / 70-85 nm ZnSnOx /  
20 13-15 nm Ag / seconde couche barrière / 20-40 nm ZnSnOx / 2-6 nm TiN. On a trouvé qu'en utilisant cette structure, on peut obtenir aisément des vitrages, à fonction de contrôle solaire et d'isolation thermique, de haute qualité qui sont facilement reproductibles, même pour des épaisseurs de verre différentes. ZnSnOx représente un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 20% d'étain.

25 Avantageusement, le revêtement multicouche présente essentiellement la structure suivante à partir du verre :

29-37 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 5-13 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 9-11 nm Ag / 0.5-2 nm NiCr / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 65-80 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de  
30 30% Zn / 8-15 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 13-15 nm Ag / 0.5-2 nm NiCr / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 5-13 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus

de 80% Zn et plus de 2% Sn / 15-30 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 2-6 nm TiN. Avantageusement, les oxydes mixtes zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn sont des compositions proches du stannate de zinc  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . On a trouvé que cette structure offre une gamme de propriétés optiques et énergétiques après trempe qui permet d'obtenir des vitrages répondant parfaitement à une demande du marché du bâtiment.

Le vitrage selon l'invention tel que décrit ci-dessus est un vitrage qui n'est normalement pas prévu pour installation tel quel. Le vitrage, muni de son revêtement multicouche, doit encore subir un traitement thermique de trempe et/ou de bombage avant d'être installé. Il permet d'obtenir aisément et de manière facilement reproductible, un vitrage trempé et/ou bombé efficace du point de vue de la protection solaire à haute sélectivité et de l'isolation thermique, et ayant un aspect esthétique agréable. En général, le traitement thermique du vitrage revêtu n'est pas réalisé directement après le dépôt du revêtement multicouche. Il peut par exemple être vendu tel quel et donc transporté chez un client. Ce dernier procédera alors au traitement thermique adéquat avant de l'installer dans un bâtiment, par exemple.

Ce vitrage ainsi revêtu et traité thermiquement est nouveau en soi, c'est pourquoi l'invention s'étend à un vitrage trempé et/ou bombé constitué d'un vitrage tel que décrit ci-dessus qui a subi un traitement thermique de trempe et/ou de bombage après dépôt du revêtement multicouche.

L'invention se rapporte également à un vitrage trempé et/ou bombé, comprenant au moins un revêtement multicouche déposé sur une feuille de verre avant le traitement thermique de trempe et/ou de bombage, caractérisé en ce que le revêtement multicouche comprend, en séquence à partir de la feuille de verre, au moins :

- a) un premier diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12%, de préférence au moins 20% d'étain,
- b) une première couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
- c) une première couche barrière,
- d) un second diélectrique,

- e) une seconde couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
  - f) une seconde couche barrière,
  - g) un troisième diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12%, de préférence au moins 20% d'étain,
  - h) une couche supérieure de protection comprenant ou à base d'oxyde de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta ou Cr, ou d'un mélange de ces oxydes,
- et en ce qu'au moins une des couches barrières comprend un premier mince film de métal ou de composé métallique et est surmontée d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique qui suit dans la séquence.

Par une sélection judicieuse des épaisseurs des différentes couches, cette structure de revêtement permet d'obtenir de manière stable un choix de vitrages à fonctions thermiques de haute performance et à haute sélectivité du contrôle solaire, ayant un aspect esthétique répondant aux critères recherchés, notamment dans le domaine du bâtiment.

La couche supérieure de protection contient avantageusement de l'oxyde de titane, qui peut provenir soit de l'oxydation du nitrure ou de l'oxynitrure de titane, soit de l'oxydation de titane métallique ou sous-oxydé. Elle peut par exemple comprendre un oxyde d'un alliage de chrome, d'aluminium ou de zirconium avec du titane. De préférence, la couche supérieure de protection est à base d'oxyde de titane.

La couche supérieure de protection peut éventuellement être aussi recouverte d'une autre couche telle que par exemple une mince couche finale améliorant encore la protection du revêtement, par exemple comme décrit et revendiqué dans la demande de brevet européen 04 105 583.1 au nom de la demanderesse déposée le même jour.

De préférence, toutes les couches barrières comprennent un premier mince film de métal ou de composé métallique et sont surmontées d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant tous deux disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique

qui suit dans la séquence.

En particulier, le revêtement multicouche du vitrage trempé et/ou bombé selon l'invention est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodocalcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage possède avantageusement une transmission lumineuse TL, selon l'Illuminant D65/2°, d'au moins 73%, et de préférence d'au moins 75%, une réflexion lumineuse RL externe, selon le même Illuminant, inférieure à 12%, de préférence inférieure ou égale à 9 % et un facteur solaire FS, évalué côté verre selon la norme ISO9050(2003), inférieur à 50%, de préférence inférieur à 49%. Ceci fournit un vitrage très performant sur le plan de la protection solaire avec une sélectivité élevée et une faible réflexion lumineuse. D'un point de vue esthétique, le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodocalcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage présente de préférence une teinte, examinée en réflexion côté verre sous l'Illuminant D65/10°, représentée par une valeur de L\* comprise entre 28 et 37, une valeur de a\* comprise entre -2 et +2 et une valeur de b\* comprise entre -2 et -10. Ceci lui donne un aspect visuel agréable à regarder et qui s'accommode bien dans l'ensemble d'un paysage. Avantageusement, la teinte en transmission sous l'Illuminant D65/2° est représentée par une valeur de a\* négative et une valeur de b\* inférieure à +5.

De préférence, l'émissivité  $\varepsilon$  du vitrage est égale ou inférieure à 0,03, et avantageusement égale ou inférieure à 0,025. Après traitement thermique, le vitrage selon l'invention possède une émissivité plus faible qu'avant traitement. Ceci est un avantage particulier au vitrage selon l'invention qui permet d'obtenir des valeurs du coefficient U particulièrement faible pour un vitrage trempé et/ou bombé, toutes autres propriétés optiques et thermiques étant égales.

De préférence, le revêtement multicouche, du vitrage trempé et/ou bombé selon l'invention, présente la structure suivante à partir du verre :

20-45 nm ZnSnOx / 9-11 nm Ag / première couche barrière / 70-85 nm ZnSnOx / 13-15 nm Ag / seconde couche barrière / 20-40 nm ZnSnOx / 2-6 nm TiO<sub>2</sub>. Et

avantageusement, il présente la structure suivante à partir du verre :

29-37 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 5-13 nm

d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 9-11 nm Ag / 0.5-2 nm NiCrOx / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 65-80 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 8-15 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 13-15 nm Ag / 0.5-2 nm NiCrOx / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 5-13 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 15-30 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 2-6 nm TiO<sub>2</sub>. Avantageusement, les oxydes mixtes zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn sont des compositions proches du stannate de zinc Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Cette structure fournit des vitrages à fonctions thermiques très performants et de fabrication particulièrement stable en grande série, pouvant être constitués de feuilles de verre d'épaisseurs fort différentes sans modification de la structure du revêtement.

La possibilité d'obtenir des vitrages, dont le revêtement a subi un traitement thermique de trempe et/ou bombage, ayant des épaisseurs de feuilles de verre significativement différentes avec une même structure de revêtement et dont les propriétés optiques et thermiques sont équivalentes est nouveau, et surprenant en soi. En effet, jusqu'à présent, la sévérité des traitements thermiques de trempe ou de bombage oblige d'adapter en conséquence la structure du revêtement multicouche selon les épaisseurs des feuilles de verre pour conserver les mêmes propriétés optiques et/ou énergétiques, car la durée de ce traitement change selon l'épaisseur du verre.

L'invention s'étend dès lors aussi à un ensemble de vitrages tels que décrits ci-dessus, soit aptes à subir un traitement thermique du type trempe ou bombage soit trempés et/ou bombés, comprenant au moins deux vitrages dont les feuilles de verre ont des épaisseurs qui diffèrent de plus de 10% et portent des revêtements multicouches ayant la même structure de couches, en ce y compris les épaisseurs de chacune des couches ou des films qui sont identiques à au plus 1% de différence, les deux vitrages étant d'aspect similaire après traitement thermique.

De préférence, le dit ensemble de vitrages comprend au moins un vitrage dont l'épaisseur de la feuille de verre est comprise entre 2 et 7 mm et un vitrage dont l'épaisseur de la feuille de verre est comprise entre 7 et 14 mm, et ces deux feuilles de verre portent des revêtements multicouches ayant la même structure de couches, en ce y compris les épaisseurs de chacune des couches ou des films qui

sont identiques à au plus 1% de différence. Cette très faible différence est vraiment surprenante. Elle inclut en fait uniquement la faible adaptation qu'il faut faire, essentiellement sur l'épaisseur du troisième diélectrique, pour tenir compte du changement optique dû à la différence d'épaisseur du verre. Comme le revêtement présente une excellente tenue au traitement thermique, il n'est pas nécessaire de l'adapter à la durée du traitement. Une autre manière d'exprimer cette particularité est de soumettre plusieurs vitrages revêtus identiques à des durées différentes de traitement thermique à haute température pour constater que les propriétés optiques et thermiques ne changent pas significativement. L'avantage du point de vue de la fabrication en série est manifeste.

L'invention s'étend encore à un vitrage multiple comprenant au moins un vitrage tel que décrit ci-dessus ayant subi un traitement thermique de trempe, qui réalise une bonne isolation thermique, une protection solaire efficace à haute sélectivité et un aspect esthétique agréable, et ayant des propriétés optiques et énergétiques telles qu'indiquées dans les revendications ci-après.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail, de manière non limitative, à l'aide des exemples de réalisations préférées ci-après.

### Exemples :

#### Exemple 1.

Une feuille de verre sodo-calcique ordinaire de 2 m sur 1 m et de 4 mm d'épaisseur est placée dans un dispositif de pulvérisation cathodique, assisté d'un champ magnétique, à pression réduite (environ 0,3 Pa) du type magnétron. Sur cette feuille de verre, on dépose un revêtement multicouche qui comprend, en séquence :

- a) Un premier diélectrique formé de deux couches d'oxydes déposés dans une atmosphère réactive constituée d'un mélange d'argon et d'oxygène à partir de cathodes d'alliages zinc-étain de compositions différentes. Le premier oxyde mixte zinc-étain, d'environ 30 nm d'épaisseur, est formé à partir d'une cathode d'un alliage zinc-étain à 52% en poids de zinc et 48% en poids d'étain pour former la structure spinelle de stannate de zinc  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Le second oxyde mixte zinc-étain  $\text{ZnSnO}_x$ , d'environ 5 nm, est déposé à partir d'une cible d'un alliage zinc-étain à

90% en poids de zinc et 10% en poids d'étain.

- b) Une première couche réfléchissant l'infrarouge formée d'environ 10,3 nm d'argent à partir d'une cible d'argent pratiquement pur dans une atmosphère neutre d'argon.
- 5 c) Une première couche barrière formée d'un premier mince film de NiCr de 0.5 nm d'épaisseur déposé à partir d'une cible d'un alliage à 80% de Ni et à 20% de Cr. Cette couche barrière est surmontée d'un second mince film de 2.5 nm d'épaisseur déposé à partir d'une cible de titane. Ces minces films sont tous deux déposés dans un flux d'argon légèrement contaminé par l'oxygène des chambres
- 10 voisines. Il est à noter que l'atmosphère oxydante du plasma lors du dépôt de la couche suivante, décrite ci-dessous, oxyde totalement le mince film de titane de telle sorte qu'à la fin du processus de dépôt du second diélectrique, le titane est substantiellement totalement oxydé pour former une couche compacte de  $\text{TiO}_2$ . En variante, il est aussi possible de déposer la couche sous forme de  $\text{TiOx}$
- 15 partiellement oxydée. Cette couche peut aussi, par exemple, être déposée à partir d'une cible céramique de  $\text{TiOx}$  et être oxydée par le plasma utilisé pour le dépôt de la couche suivante.
- d) Un second diélectrique formé de deux couches d'oxydes mixtes zinc-étain déposés dans une atmosphère réactive constituée d'un mélange d'oxygène et d'argon à
- 20 partir de cathodes d'alliages zinc-étain de compositions différentes. Le premier oxyde mixte zinc-étain, d'environ 68 nm d'épaisseur, est déposé à partir d'une cible métallique d'un alliage de  $\text{ZnSn}$  à 52% de Zn et 48% de Sn (en poids) pour former la structure spinelle de stannate de zinc  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Le second oxyde mixte zinc-étain  $\text{ZnSnO}_x$ , d'environ 15 nm d'épaisseur, est déposé à partir d'une cible
- 25 d'un alliage de  $\text{ZnSn}$  à 90% de Zn et 10% de Sn (en poids).
- e) Une seconde couche réfléchissant l'infrarouge formée d'environ 14,7 nm d'argent à partir d'une cible d'argent pratiquement pur dans une atmosphère constituée de 100% d'argon.
- f) Une seconde couche barrière formée d'un premier mince film de 0,5 de NiCr et
- 30 surmontée d'un second mince film de 2,5 nm de Ti, de la même manière que pour la première couche barrière.



- g) Un troisième diélectrique formé de deux couches d'oxydes déposés dans une atmosphère réactive constituée d'un mélange d'oxygène et d'argon à partir de cathodes d'alliages zinc-étain de compositions différentes. Le premier oxyde mixte zinc-étain  $\text{ZnSnO}_x$ , d'environ 5 nm d'épaisseur, est déposé à partir d'une cible métallique d'un alliage de ZnSn à 90% de Zn et 10% de Sn (en poids). Le second oxyde mixte zinc-étain, d'environ 30 nm d'épaisseur, est déposé à partir d'une cible d'un alliage de ZnSn à 52% de Zn et 48% de Sn (en poids) pour former la structure spinelle de stannate de zinc  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .
- h) Le revêtement est ensuite finalisé par le dépôt d'une couche supérieure de protection de 2,5 nm de TiN déposé dans une atmosphère d'azote à partir d'une cible de titane.

Il faut noter que toutes les couches de  $\text{ZnSnO}_x$  sont suffisamment oxydées pour qu'elles soient les plus transparentes possible. Il faut noter aussi que les épaisseurs de Ti et de TiN sont données en épaisseur de  $\text{TiO}_2$  équivalent (c'est-à-dire provenant de l'oxydation du Ti ou du TiN), qui est leur état dans le produit fini après traitement thermique, et même déjà l'état dans le vitrage intermédiaire apte à subir un traitement thermique en ce qui concerne Ti.

Lorsqu'il sort du dispositif de dépôt de couche, le revêtement multicouche étant déposé sur la feuille de verre, le vitrage fraîchement revêtu présente les propriétés suivantes :

$\text{TL} = 73,2\%$  ;  $\text{RL} = 8,3\%$  ;  $\text{FS} = 44,1\%$   $\varepsilon$  (émissivité) = 0,03;

la teinte en transmission est exprimée par les valeurs suivantes :

$L^* = 88,5$  ;  $a^* = -4,2$  ;  $b^* = +1,9$

la teinte en réflexion côté verre est exprimée par les valeurs suivantes :

$L^* = 34,7$  ;  $a^* = +0,6$  ;  $b^* = -12,1$  ;  $\lambda_d = 470,1 \text{ nm}$  ; pureté = 21,9%.

Dans la présente invention, les conventions suivantes sont utilisées pour les valeurs mesurées ou calculées. La transmission lumineuse (TL), la réflexion lumineuse (RL) et la teinte en transmission (valeurs CIELAB 1976  $L^*a^*b^*$ ) sont mesurées avec l'illuminant D65/2°. En ce qui concerne la teinte en réflexion, les valeurs CIELAB 1976 ( $L^*a^*b^*$ ), ainsi que la longueur d'onde dominante ( $\lambda_d$ ) et la

pureté (p) sont mesurées avec l'illuminant D65/10°. Le facteur solaire (FS ou g) est calculé selon la norme ISO9050/2003. La valeur U (coefficient k) et l'émissivité ( $\varepsilon$ ) sont calculés selon les normes EN673 et ISO 10292.

Le vitrage revêtu, avec le revêtement multicouche déposé sur la feuille  
5 de verre, subit ensuite une opération de trempe thermique au cours de laquelle il est soumis pendant 4 minutes à une température de 690°C puis refroidi brutalement par des jets d'air froid. Pendant ce traitement thermique, les minces films de NiCr des couches barrières s'oxydent suffisamment pour être transparents tout en constituant un écran efficace et stable pour protéger les couches d'argent. La couche supérieure  
10 de protection en TiN quant à elle s'oxyde pour former du  $\text{TiO}_2$ .

Après ce traitement, le vitrage revêtu et trempé présente les propriétés suivantes :

TL= 81,6% ; RL= 8,2% ; FS=49%  $\varepsilon$  (émissivité)= 0,022;

la teinte en transmission est exprimée par les valeurs suivantes :

15 L\*=88,5 ; a\*=-4,2 ; b\*= +1,9 ;

et la teinte en réflexion côté verre est exprimée par les valeurs suivantes :

L\*=34,5 ; a\*=-0,8 ; b\*=-7,6 ;  $\lambda_D$ = 472,6 nm ; p= 14,9% ;

Ce vitrage revêtu est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 4 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace  
20 intérieur du double vitrage. L'espace entre les deux feuilles est de 15 mm et l'air y est remplacé par de l'argon. En observant le double vitrage côté verre du vitrage revêtu, le revêtement étant placé en position 2, c'est-à-dire qu'on voit d'abord le vitrage pourvu du revêtement observé côté verre, puis la feuille de verre clair sans couche, on note les propriétés suivantes :

25 TL= 73,7% ; RL= 13,6% ; FS=43,4% ; S=1,7 valeur U= 1,05 W/(m<sup>2</sup>.K);

la teinte en transmission est exprimée par les valeurs suivantes :

L\*=88,8 ; a\*=-3,4 ; b\*= +3,0

la teinte en réflexion est exprimée par les valeurs suivantes :

L\*=43,7 ; a\*=-1,7 ; b\*=-4,7 ;  $\lambda_D$ = 475,8 nm ; p= 8,7%.

30 L'examen visuel en réflexion du vitrage double montre une teinte et un

aspect uniformes sur toute la surface. L'invention permet donc d'obtenir un vitrage double à transmission lumineuse élevée et à haute performance énergétique (isolation thermique et protection anti-solaire) avec une très bonne qualité esthétique.

### Exemple 2.

5 L'exemple 2 est réalisé de la même manière que l'exemple 1 avec la même structure du revêtement multicouche. La différence avec l'exemple 1 est l'épaisseur de la feuille de verre portant le revêtement, qui est de 8 mm au lieu de 4 mm. Les propriétés obtenues sont les suivantes :

10 Lorsqu'il sort du dispositif de dépôt de couche, le vitrage fraîchement revêtu présente les propriétés suivantes :

TL= 71,5% ; RL= 8,1% ; FS= 43,3%  $\varepsilon$  (émissivité)= 0,03;

la teinte en transmission est exprimée par les valeurs suivantes :

$L^*=87,7$  ;  $a^*=-5,1$  ;  $b^*=+2,0$

la teinte en réflexion côté verre est exprimée par les valeurs suivantes :

15  $L^*=34,4$  ;  $a^*=+0,3$  ;  $b^*=-11,6$  ;  $\lambda_d=470,6$  nm ; pureté= 21,4%.

Le vitrage revêtu, comprenant le revêtement multicouche déposé sur la feuille de verre, subit ensuite une opération de trempe thermique au cours de laquelle il est soumis pendant 8 minutes à une température de 690°C puis refroidi brutalement par des jets d'air froid.

20 Après ce traitement, le vitrage revêtu et trempé présente les propriétés suivantes :

TL= 79,7% ; RL= 8,1% ; FS=47,9%  $\varepsilon$  (émissivité)= 0,022;

la teinte en transmission est exprimée par les valeurs suivantes :

$L^*=91,6$  ;  $a^*=-3,4$  ;  $b^*=+3,0$  ;

25 et la teinte en réflexion côté verre est exprimée par les valeurs suivantes :

$L^*=34,2$  ;  $a^*=-1,1$  ;  $b^*=-7,2$  ;  $\lambda_D=473,2$  nm ; p= 14,6% ;

Ce vitrage revêtu et trempé est ensuite assemblé en double vitrage avec une autre feuille de verre clair de 4 mm, le revêtement étant disposé côté de l'espace intérieur du double vitrage. L'espace entre les deux feuilles est de 15 mm et l'air y est  
30 remplacé par de l'argon. En observant le double vitrage côté verre du vitrage revêtu,

le revêtement étant placé en position 2, c'est-à-dire qu'on voit d'abord le vitrage pourvu du revêtement observé côté verre, puis la feuille de verre clair sans couche, on note les propriétés suivantes :

TL= 72% ; RL= 13,2% ; FS=41,8% ; S=1,7          valeur U= 1,05 W/(m<sup>2</sup>.K);

5 la teinte en transmission est exprimée par les valeurs suivantes :

L\*=88,0 ; a\*=-4,2 ; b\*= +3,1

la teinte en réflexion est exprimée par les valeurs suivantes :

L\*=43,1 ; a\*=-2,3 ; b\*=-4,4 ;  $\lambda_D$ = 477,1 nm ; p= 8,8%.

Lorsqu'on dispose le vitrage double de l'exemple 1 à côté du vitrage  
10 double de l'exemple 2, dans la même position, l'aspect visuel est semblable. D'autre part, les propriétés énergétiques sont comparables. Ces deux vitrages doubles peuvent donc même être installés à proximité l'un de l'autre dans un même bâtiment. On constate dès lors qu'il n'est pas nécessaire de modifier la structure du revêtement multicouche lorsque l'épaisseur de la feuille de verre change pour obtenir  
15 les mêmes propriétés, ce qui est très avantageux du point de vue d'une fabrication en série.

### Exemples 3 à 6.

Les exemples suivants sont réalisés de la même manière que l'exemple 1. Les structures des revêtements correspondants sont données dans le tableau 1 ci-  
20 dessous (D1= premier diélectrique, D2= second diélectrique, D3= troisième diélectrique, IR1= première couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent, IR2= seconde couche réfléchissant l'infrarouge, P1= première couche barrière, P2= seconde couche barrière, CS= couche supérieure de protection ; ZSO5= oxyde mixte zinc étain obtenu par pulvérisation cathodique dans une atmosphère oxydante  
25 à partir d'une cible métallique d'un alliage de ZnSn à 52% de Zn et 48% de Sn ; ZSO9= oxyde mixte zinc étain obtenu par pulvérisation cathodique dans une atmosphère oxydante à partir d'une cible métallique d'un alliage de ZnSn à 90% de Zn et 10% de Sn ;  $L_{RV}^*$ ,  $a_{RV}^*$ ,  $b_{RV}^*$  représentent les valeurs CIELAB 1976 de la teinte en réflexion côté verre ;  $\lambda_{d(RV)}$  et  $p_{(RV)}$  représentent la longueur d'onde dominante et la  
30 pureté de la teinte en réflexion côté verre). Les feuilles de verre des exemples 3 à 5

ont 4 mm d'épaisseur, celle de l'exemple 6 a 6 mm d'épaisseur.

Tableau 1.

Ex.	D1 (nm)		IR1 (nm)	P1 (nm)		D2 (nm)		IR2 (nm)	P2 (nm)		D3 (nm)		CS (nm)
3	ZSO5 (22)	ZSO9 (9)	Ag (10,3)	NiCr (1)	Ti (2,5)	ZSO5 (70)	ZSO9 (8,5)	Ag (14,7)	NiCr (1)	Ti (2,5)	ZSO9 (8,5)	ZSO5 (24)	TiN (3,0)
4	ZSO5 (22)	ZSO9 (9)	Ag (10,3)	NiCr (1)	Ti (2,5)	ZSO5 (72)	ZSO9 (9)	Ag (14,6)	NiCr (1)	Ti (2,7)	ZSO9 (11)	ZSO5 (29)	TiN (2,5)
5	ZSO5 (27)	ZSO9 (9)	Ag (10,3)	NiCr (1)	Ti (2,4)	ZSO5 (71)	ZSO9 (12)	Ag (14,5)	NiCr (1)	Ti (2,4)	ZSO9 (9)	ZSO5 (20)	TiN (3,0)
6	ZSO5 (27)	ZSO9 (9)	Ag (10,3)	NiCr (1)	Ti (2,5)	ZSO5 (71)	ZSO9 (12)	Ag (14,7)	NiCr (1)	Ti (2,5)	ZSO9 (9)	ZSO5 (25)	TiN (2,5)

Les propriétés optiques et énergétiques des vitrages revêtus, à la sortie  
5 du dispositif de dépôt de couche, sont données dans le tableau 2.

Tableau 2.

Ex.	TL (%)	RL (%)	FS (%)	$\varepsilon$	$L_{RV}^*$	$a_{RV}^*$	$b_{RV}^*$	$\lambda_{d(RV)}$ (nm)	$p_{(RV)}$ (%)
3	72,0	6,5	41,6	0,030	31,5	3,1	-17,5	-	-
4	70,1	7,0	41,5	0,025	32,5	3,6	-20,3	467,8	35,4
5	66,3	9,0	39,7	0,030	35,5	-1,7	-14,2	-	-
6	69,8	7,9	43,2	0,030	34,3	3,4	-16,4	466,7	27,6

Les propriétés optiques et énergétiques des vitrages revêtus, ayant subi  
un traitement thermique de trempe comme dans l'exemple 1, sont données dans le  
10 tableau 3.

Tableau 3.

Ex.	TL (%)	RL (%)	FS (%)	$\varepsilon$	$L_{RV}^*$	$a_{RV}^*$	$b_{RV}^*$	$\lambda_{d(RV)}$ (nm)	$p_{(RV)}$ (%)
3	82,6	6,2	47,5	0,020	30,0	0,9	-7,2	468,6	14,1
4	81,2	7,5	47,4	0,018	33,0	-0,3	-8,7	471,5	17,1
5	75,5	9,4	45,9	0,020	36,7	-3,9	-3,9	480,2	10,4
6	80,4	8,5	49,8	0,020	35,1	1,0	-5,5	466,8	9,5

Les propriétés optiques et énergétiques des vitrages revêtus montés en vitrage double de la même manière que dans l'exemple 1, avec une feuille de verre clair de 6 mm, sont données dans le tableau 4.

Tableau 4.

Ex.	TL (%)	RL (%)	FS (%)	S	U (ou g) W/(m <sup>2</sup> .K)	L <sub>RV</sub> *	a <sub>RV</sub> *	b <sub>RV</sub> *	$\lambda_{d(RV)}$ (nm)	p <sub>(RV)</sub> (%)
3	74,2	11,7	41,9	1,8	1,04	40,8	-1,2	-3,8	475,2	7,3
4	74,1	13,0	42,2	1,8	1,03	42,8	-1,6	-5,4	475,1	9,9
5	68,2	14,0	40,2	1,7	1,08	44,2	-4,1	-2,1	483,3	6,5
6	71,8	13,7	43,7	1,6	1,04	43,8	-0,8	-3,2	474,4	5,6

## REVENDICATIONS

1. Vitrage, apte à subir un traitement thermique du type trempe ou bombage, comprenant au moins un revêtement multicouche déposé sur une feuille de verre, caractérisé en ce que le revêtement multicouche comprend, en séquence à partir de la feuille de verre, au moins :
  - 5 a) un premier diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain, de préférence au moins 20% d'étain,
  - b) une première couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
  - d) un second diélectrique,
  - 10 e) une seconde couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
  - g) un troisième diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12% d'étain, de préférence au moins 20% d'étain,
  - h) une couche supérieure de protection à base de nitrure ou d'oxynitrure de Ti, Zr,
  - 15 Hf, V, Nb, Ta, Cr, de leurs alliages, ou à base de nitrure ou d'oxynitrure d'alliage d'un ou plusieurs de ces métaux avec Al et/ou B.
2. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche supérieure de protection est à base de TiN.
3. Vitrage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce  
20 que le second diélectrique comporte au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain.
4. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins un des premier, second ou troisième diélectriques comporte au moins deux couches d'oxyde mixte zinc-étain de compositions différentes, la couche la plus  
25 riche en zinc étant disposée le plus près de, et de préférence en contact direct avec, la couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent qui lui succède dans la dite séquence.
5. Vitrage selon la revendication 4, caractérisé en ce que tous les

diélectriques comportent au moins deux couches d'oxyde mixte zinc-étain de compositions différentes.

6. Vitrage selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le premier oxyde mixte zinc-étain comprend de 40 à 60% d'étain, de préférence  
5 pour former une composition proche du stannate de zinc  $Zn_2SnO_4$ , et le second oxyde mixte zinc-étain comprend de 80 à 98% de zinc, de préférence environ 90% de zinc et 10% d'étain.

7. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une couche barrière est disposée sur au moins une des couches réfléchissant  
10 l'infrarouge, entre cette couche et le diélectrique qui lui fait suite dans la séquence.

8. Vitrage selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'une couche barrière est disposée sur chacune des couches réfléchissant l'infrarouge.

9. Vitrage selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la ou au moins une des couches barrières comprend un premier mince film de  
15 métal ou de composé métallique et est surmontée d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique qui suit dans la séquence.

10. Vitrage selon la revendication 9, caractérisé en ce que toutes les couches barrières comprennent un premier mince film de métal ou de composé  
20 métallique et sont surmontées d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant tous deux disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique qui suit dans la séquence.

11. Vitrage selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que la ou au moins une des couches barrières est formée d'un premier mince film de  
25 NiCr, ou de sous-oxyde de NiCr, disposé directement sur l'argent et en ce qu'elle est surmontée d'un second mince film de  $TiO_2$  disposé sur le mince film de NiCr ou de sous-oxyde de NiCr et sous le diélectrique qui suit dans la séquence.

12. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre  
30 sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage possède une transmission lumineuse TL, selon l'illuminant D65/2°, d'au moins 65%, et de préférence d'au



moins 68%, une réflexion lumineuse RL externe, selon le même Illuminant, inférieure à 12%, de préférence inférieure ou égale à 9% et un facteur solaire FS, évalué côté verre selon la norme ISO9050(2003), inférieur ou égale à 46%, de préférence inférieur ou égale à 45%.

5                   13. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, il présente une teinte, examinée en réflexion côté verre sous l'Illuminant D65/10°, représentée par une valeur de L\* comprise entre 28 et 37, une valeur de a\* comprise entre -2 et +4 et une valeur de  
10                   b\* comprise entre -21 et -3.

                  14. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, il présente une teinte, examinée en transmission sous l'Illuminant D65/2°, représentée par une valeur de a\* négative et  
15                   une valeur de b\* inférieure à +10, de préférence inférieure à +5.

                  15. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il présente une émissivité  $\varepsilon$  égale ou inférieur à 0,035, de préférence égale ou inférieur à 0,03.

                  16. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce  
20                   que la feuille de verre a une épaisseur comprise entre 6 et 14 mm.

                  17. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le revêtement multicouche présente essentiellement la structure suivante à partir du verre :

20-45 nm ZnSnOx / 9-11 nm Ag / première couche barrière / 70-85 nm ZnSnOx /  
25                   13-15 nm Ag / seconde couche barrière / 20-40 nm ZnSnOx / 2-6 nm TiN.

                  18. Vitrage selon la revendication 17, caractérisé en ce que le revêtement multicouche présente essentiellement la structure suivante à partir du verre :

29-37 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 5-13 nm  
30                   d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 9-11 nm Ag / 0.5-2 nm NiCr / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 65-80 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de

30% Zn / 8-15 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 13-15 nm Ag / 0.5-2 nm NiCr / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 5-13 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 15-30 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 2-6 nm TiN.

5                    19. Vitrage trempé et/ou bombé, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 18 qui a subi un traitement thermique de trempe et/ou de bombage après dépôt du revêtement multicouche.

20. Vitrage trempé et/ou bombé, comprenant au moins un revêtement multicouche déposé sur une feuille de verre avant le traitement  
10 thermique de trempe et/ou de bombage, caractérisé en ce que le revêtement multicouche comprend, en séquence à partir de la feuille de verre, au moins :

- a) un premier diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12%, de préférence au moins 20% d'étain,
- 15 b) une première couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
- c) une première couche barrière,
- d) un second diélectrique,
- e) une seconde couche réfléchissant l'infrarouge à base d'argent,
- f) une seconde couche barrière,
- 20 g) un troisième diélectrique, comportant au moins une couche comportant un oxyde mixte zinc-étain contenant au moins 12%, de préférence au moins 20% d'étain,
- h) une couche supérieure de protection comprenant ou à base d'oxyde de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta ou Cr, ou d'un mélange de ces oxydes,
- 25 et en ce qu'au moins une des couches barrières comprend un premier mince film de métal ou de composé métallique et est surmontée d'un second mince film d'un composé d'un métal différent du premier mince film, les deux films étant disposés entre la couche réfléchissant l'infrarouge et le diélectrique qui suit dans la séquence.

30                    21. Vitrage selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que la couche supérieure de protection est à base d'oxyde de titane.

22. Vitrage selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce

que le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage possède une transmission lumineuse TL, selon l'illuminant D65/2°, d'au moins 73%, et de préférence d'au moins 75%, une réflexion lumineuse RL externe, selon le même illuminant, inférieure à 12%, de préférence inférieure ou égale à 9% et un facteur solaire FS, évalué côté verre selon la norme ISO9050(2003), inférieur à 50%, de préférence inférieur à 49%.

23. Vitrage selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, le vitrage présente une teinte, examinée en réflexion côté verre sous l'illuminant D65/10°, représentée par une valeur de L\* comprise entre 28 et 37, une valeur de a\* comprise entre -2 et +2 et une valeur de b\* comprise entre -2 et -10.

24. Vitrage selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que le revêtement multicouche est tel que, lorsqu'il est déposé sur une feuille de verre sodo-calcique float clair ayant 4 mm d'épaisseur, il présente une teinte, examinée en transmission sous l'illuminant D65/2°, représentée par une valeur de a\* négative et une valeur de b\* inférieure à +5.

25. Vitrage selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisé en ce qu'il présente une émissivité  $\epsilon$  égale ou inférieure à 0,03, de préférence égale ou inférieure à 0,025.

26. Vitrage selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que le revêtement multicouche présente la structure suivante à partir du verre :  
20-45 nm ZnSnOx / 9-11 nm Ag / première couche barrière / 70-85 nm ZnSnOx /  
13-15 nm Ag / seconde couche barrière / 20-40 nm ZnSnOx / 2-6 nm TiO<sub>2</sub>.

27. Vitrage selon la revendication 26, caractérisé en ce que le revêtement multicouche présente la structure suivante à partir du verre :  
29-37 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 5-13 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 9-11 nm Ag / 0.5-2 nm NiCrOx / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 65-80 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 8-15 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn /

13-15 nm Ag / 0.5-2 nm NiCrOx / 2-6 nm TiO<sub>2</sub> / 5-13 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 80% Zn et plus de 2% Sn / 15-30 nm d'oxyde mixte zinc-étain à plus de 40% Sn et plus de 30% Zn / 2-6 nm TiO<sub>2</sub>.

28. Ensemble de vitrages soit selon l'une des revendications 1 à 18  
5 soit selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux vitrages dont les feuilles de verre ont des épaisseurs qui diffèrent de plus de 10% et portent des revêtements multicouches ayant la même structure de couches, en ce y compris les épaisseurs de chacune des couches ou des films qui sont identiques à au plus 1% de différence, les deux vitrages étant d'aspect similaire après  
10 traitement thermique.

29. Ensemble de vitrages selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un vitrage dont l'épaisseur de la feuille de verre est comprise entre 2 et 7 mm et un vitrage dont l'épaisseur de la feuille de verre est comprise entre 7 et 14 mm, et en ce que ces deux feuilles de verre portent des  
15 revêtements multicouches ayant la même structure de couches, en ce y compris les épaisseurs de chacune des couches ou des films qui sont identiques à au plus 1% de différence, les deux vitrages étant d'aspect similaire après traitement thermique.

30. Vitrage multiple comprenant au moins un vitrage selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce qu'il possède, lorsqu'il est constitué par 2  
20 feuilles de verre clair de 4 mm d'épaisseur, une transmission lumineuse TL d'au moins 68%, une réflexion lumineuse RL externe inférieur à 15%, un facteur solaire FS inférieur à 45%, évalué selon la norme ISO9050(2003), et une sélectivité S supérieure à 1,63.

31. Vitrage multiple selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il  
25 possède une transmission lumineuse TL d'au moins 70%, et de préférence d'au moins 72% et avantageusement d'au moins 73%, une réflexion lumineuse RL externe inférieur à 14%, un facteur solaire FS inférieur à 44% et une sélectivité S supérieure ou égale à 1,68 et de préférence supérieure ou égale à 1,7.

32. Vitrage multiple selon l'une des revendications 30 ou 31,  
30 caractérisé en ce qu'il présente un aspect neutre en réflexion à partir de l'extérieur, le revêtement multicouche étant en position 2, avec une pureté inférieure à 10 et une

longueur d'onde dominante égale ou inférieure à 500 nm selon l'Illuminant D65/10°.

33. Vitrage multiple selon l'une des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que, lorsqu'il est constitué par 2 feuilles de verre clair de 4 mm d'épaisseur et qu'il est examiné en réflexion sous l'Illuminant D65/10° avec le  
5 revêtement multicouche placé en position 2, il présente une teinte représentée par une valeur de  $L^*$  comprise entre 40 et 45, une valeur de  $a^*$  comprise entre -5,0 et +1 et une valeur de  $b^*$  comprise entre -7,0 et -1,0.

34. Vitrage multiple selon l'une des revendications 30 à 33, caractérisé en ce qu'il présente une teinte, examinée en transmission sous l'Illuminant  
10 D65/2°, représentée par une valeur de  $a^*$  négative et une valeur de  $b^*$  inférieure à +5.

35. Vitrage multiple selon l'une des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que sa valeur  $U$ , selon la norme ISO 10292, est égale ou inférieure à 1,1 W/(m<sup>2</sup>.K), de préférence égale ou inférieure à 1,08 W/(m<sup>2</sup>.K), et  
15 avantageusement égale ou inférieure à 1,05 W/(m<sup>2</sup>.K), pour un espace entre les feuilles de verre de 15 mm rempli d'argon sensiblement pur.

36. Vitrage multiple selon l'une des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que sa valeur  $U$ , selon la norme ISO 10292, est égale ou inférieure à 1,42 W/(m<sup>2</sup>.K), de préférence égale ou inférieure à 1,4 W/(m<sup>2</sup>.K), et  
20 avantageusement égale ou inférieure à 1,37 W/(m<sup>2</sup>.K), pour un espace entre les feuilles de verre de 15 mm rempli d'air sec.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/055818

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 719 876 A (PPG INDUSTRIES, INC; PPG INDUSTRIES OHIO, INC) 3 July 1996 (1996-07-03) abstract	20-35
Y	column 2, line 35 - line 57 example 1	1-19
Y	US 4 546 050 A (AMBERGER ET AL) 8 October 1985 (1985-10-08) abstract column 5, line 23 - line 27 column 5, line 42 - line 48	1-19
X	US 2004/106017 A1 (BUHAY HARRY ET AL) 3 June 2004 (2004-06-03) abstract paragraph '0037! paragraph '0072!	20-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2006

Date of mailing of the international search report

01/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/055818

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 902 505 A (FINLEY ET AL)  11 May 1999 (1999-05-11)  abstract  column 2, line 43 - line 56  column 3, line 14 - line 26  example</p> <p>-----</p>	20-35

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/055818

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0719876	A	03-07-1996	AT 215620 T	15-04-2002
			AU 676974 B2	27-03-1997
			AU 3442795 A	11-07-1996
			CA 2161283 A1	28-06-1996
			CN 1133899 A	23-10-1996
			DE 69526191 D1	08-05-2002
			DE 69526191 T2	31-10-2002
			DK 719876 T3	01-07-2002
			ES 2174891 T3	16-11-2002
			JP 8225943 A	03-09-1996
			KR 179463 B1	20-03-1999
US 4546050	A	08-10-1985	CA 1279535 C	29-01-1991
			MX 166886 B	11-02-1993
US 2004106017	A1	03-06-2004	CA 2426155 A1	23-05-2002
			CN 1471496 A	28-01-2004
			EP 1330418 A2	30-07-2003
			JP 2004522673 T	29-07-2004
			MX PA03003545 A	14-10-2003
			WO 0240418 A2	23-05-2002
			US 2005238861 A1	27-10-2005
			US 2002172775 A1	21-11-2002
US 5902505	A	11-05-1999	NONE	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2005/055818

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> C03C17/36		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 719 876 A (PPG INDUSTRIES, INC; PPG INDUSTRIES OHIO, INC) 3 juillet 1996 (1996-07-03) abrégé	20-35
Y	colonne 2, ligne 35 - ligne 57 exemple 1	1-19
Y	US 4 546 050 A (AMBERGER ET AL) 8 octobre 1985 (1985-10-08) abrégé colonne 5, ligne 23 - ligne 27 colonne 5, ligne 42 - ligne 48	1-19
X	US 2004/106017 A1 (BUHAY HARRY ET AL) 3 juin 2004 (2004-06-03) abrégé alinéa '0037! alinéa '0072!	20-35
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 février 2006		01/03/2006
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Picard, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2005/055818

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 5 902 505 A (FINLEY ET AL)  11 mai 1999 (1999-05-11)  abrégé  colonne 2, ligne 43 - ligne 56  colonne 3, ligne 14 - ligne 26  exemple</p>	20-35

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2005/055818

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0719876	A	03-07-1996	AT 215620 T	15-04-2002
			AU 676974 B2	27-03-1997
			AU 3442795 A	11-07-1996
			CA 2161283 A1	28-06-1996
			CN 1133899 A	23-10-1996
			DE 69526191 D1	08-05-2002
			DE 69526191 T2	31-10-2002
			DK 719876 T3	01-07-2002
			ES 2174891 T3	16-11-2002
			JP 8225943 A	03-09-1996
			KR 179463 B1	20-03-1999
US 4546050	A	08-10-1985	CA 1279535 C	29-01-1991
			MX 166886 B	11-02-1993
US 2004106017	A1	03-06-2004	CA 2426155 A1	23-05-2002
			CN 1471496 A	28-01-2004
			EP 1330418 A2	30-07-2003
			JP 2004522673 T	29-07-2004
			MX PA03003545 A	14-10-2003
			WO 0240418 A2	23-05-2002
			US 2005238861 A1	27-10-2005
			US 2002172775 A1	21-11-2002
US 5902505	A	11-05-1999	AUCUN	

